

УДК 541.64:539.2

## СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

Матнишян А. А., Рашидян Л. Г., Аванзян Ш. К.

На основании данных рентгеноструктурных исследований, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, а также ИК-спектров охарактеризованы структура, морфология и свойства полиацетиленов в зависимости от условий синтеза — природы растворителя, температуры полимеризации и концентрации катализатора. Показано, что полиацетилен с наибольшей ММ, размером кристаллита и наименее спитый образуется в присутствии каталитической системы  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 - \text{NaBH}_4$  в среде ДМФА.

В настоящее время наметились области применения новых полупроводниковых материалов на основе полимеров с системой сопряженных связей в качестве аккумуляторов, преобразователей солнечной энергии и т. д. Перспективным материалом для этого является полиацетилен.

Одним из наиболее доступных и технологически легко осуществимых методов получения полиацетиленов — полимеризация на каталитической системе, состоящей из солей металлов группы VIII и гидридного восстанавливающего агента [1].

Показано, что порядок введения реагентов и мономера в реакционную среду имеет существенное значение, так как при взаимодействии компонентов катализатора происходит потеря каталитической активности из-за выпадения металла [2].

Предложенный низкотемпературный метод [3] получения полиацетиленов при концентрации  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  0,13% и мольном соотношении с  $\text{NaBH}_4$ , равном 1 : 1,15, в этаноле позволяет синтезировать полимер преимущественно *цис*-структуры. Выход достигает до 10 г/г катализатора.

Цель настоящей работы — исследование влияния растворителя, концентрации катализатора на выход, структуру и свойства полиацетиленов.

Исследования показали, что в зависимости от типа растворителя каталитическая активность системы  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 - \text{NaBH}_4$  сильно меняется, причем это отражается не только на выходе, но и на структуре и свойствах полимера.

Исследован ряд растворителей — диоксан, пропиленкарбонат, ТГФ и ДМФА. Показано, что растворители с сильно выраженными комплексообразующими свойствами понижают скорость полимеризации ацетиленов. В зависимости от активности каталитической системы найдены оптимальные условия введения процесса. Высокая стабильность каталитической системы позволяет вести полимеризацию при высокой температуре — (8–10°).

Концентрация и соотношения компонентов катализатора, как правило, значительно влияют на выход полиацетиленов. Выход полимера наибольший при мольном соотношении  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 : \text{NaBH}_4 = 1 : 4$  и не меняется при последующем увеличении количества  $\text{NaBH}_4$ . Поэтому дальнейшее исследование влияния концентрации катализатора на выход, структуру и свойства полиацетиленов проведено именно для указанного соотношения компонентов катализатора. С увеличением количества  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  во всех изученных средах наблюдается повышение выхода, который достигает максимального значения при содержании этого компонента 0,05%; дальнейший рост количества  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  приводит к понижению выхода полимера (таблица).

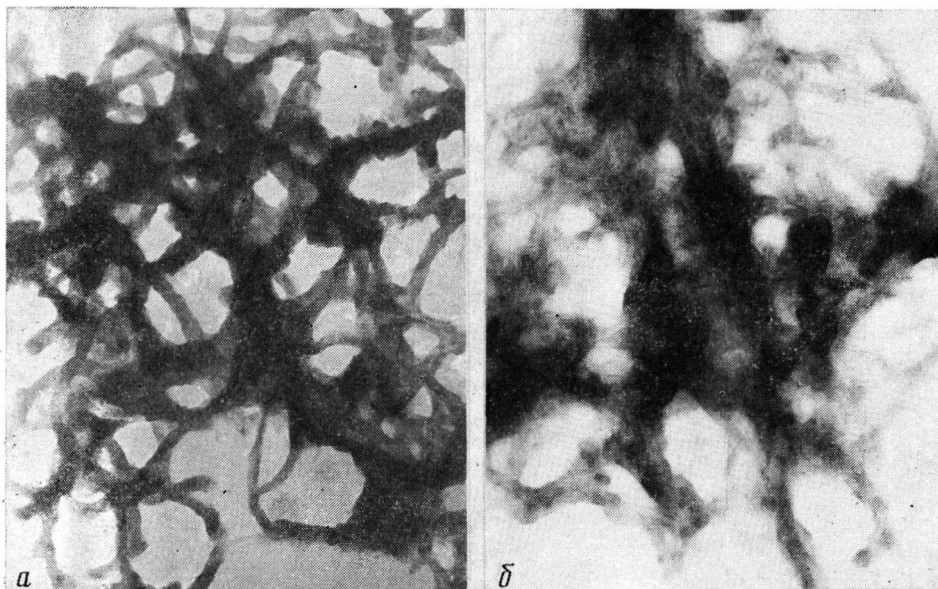


Рис. 1. Морфология полиацетилена, синтезированного в ДМФА (а) и в ТГФ (б) при концентрации  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  0,05 (а) и 0,1% (б). Просвечивающий электронный микроскоп,  $\times 28\,000$

Одной из наиболее важных характеристик полиацетилена является способность к образованию пленок. В таких средах, как пропиленкарбонат, ТГФ и ДМФА способность к образованию пленок наилучшая, что связано с формированием фибриллярной структуры, образующейся в процессе синтеза. По-видимому, размер первичных фибрилл определяется размерами каталитического кластера; затем происходит агрегация макромолекул с образованием скрученных фибрилл и более крупных образований с диаметром до 1300 Å (рис. 1). Пленки практически не образуются из полимера, полученного в диоксане из-за отсутствия фибриллярной структуры. Формирование пленок из свежих гелей полиацетилена как из жидкой фазы, так и нанесением в токе инертного газа, как следует из результатов анализа данных просвечивающей электронной микроскопии, происходит при зацеплении фибрилл между собой. В местах зацепления тонких фибрилл наблюдаются утолщения.

#### Условия проведения синтеза и свойства полиацетилена

Растворитель	Количество $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , %	Температура полимеризации, °C	Содержание цикло-структур, %	Найдено, % *		Выход, г/г катализатора	Размер кристаллита, Å	Диаметр фибрилл, Å	$\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$ (для полиацетилена)	Содержание нерастворимого полимера, %	Степень набухания
				С	Н						
Пропиленкарбонат	0,1	-40	60	91,82	8,13	17	83	350	5,0	62	4,5
	0,05					26	110	350	4,2	53	6,5
	0,03					22	98	300	5,5	67	4,6
ТГФ	0,1	-60	85	92,14	7,84	19	104	1300	5,5	50	12,6
	0,05					32	104	550	5,0	50	10,3
	0,03					30	110	500	8,0	25	16,8
ДМФА	0,1	-8 - 0	87	92,26	7,74	29	114	800	9,4	40	15,4
	0,05					42	130	1000	12,0	22	12,5
	0,03					26	105	700	6,1	30	13,0
Диоксан	0,05	25	40	80,51	7,52	3,3	75	-	-	-	-

\* Вычислено, %: С 92,3; Н 7,69.

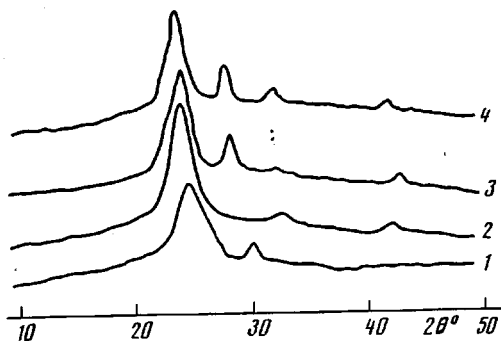


Рис. 2

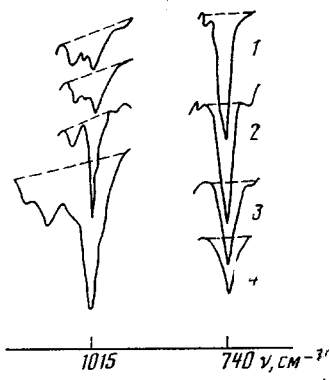


Рис. 3

Рис. 2. Дифрактограммы образцов полиацетилена, полученных при концентрации  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  0,05% в диоксане (1), ТГФ (2), пропиленкарбонате (3) и в ДМФА (4)

Рис. 3. ИК-спектры образцов полиацетилена, полученных при концентрации  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  0,05% в ДМФА (1), ТГФ (2), пропиленкарбонате (3) и в диоксане (4)

За процессом полимеризации следует кристаллизация. Последняя определяется не только свойствами цепей, но и их межмолекулярным взаимодействием. Отсутствие межмолекулярных связей позволяет макромолекулам легче укладываться в кристаллическую решетку, что и наблюдается в ДМФА. Кристалличность полиацетилена падает в ряду исследованных растворителей ДМФА, ТГФ и пропиленкарбонат. Из рентгеноструктурных данных найдено, что в указанном ряду растворителей меняется размер кристаллита и число рефлексов. Дифрактограмма образца полиацетилена, полученного в диоксане, содержит рефлекс при  $2\theta=24^\circ$  ( $d=3,69 \text{ \AA}$ ), который может быть отнесен к *транс*-структуре [4]. Размер кристаллита, вычисленный в области  $2\theta=23-25^\circ$ , составляет  $\sim 75 \text{ \AA}$ . Рентгеноструктурные исследования образцов полиацетилена, полученных в пропиленкарбонате и ТГФ, также указывают на наличие *транс*-структуры ( $d=3,64 \text{ \AA}$  и  $3,74 \text{ \AA}$ ) полимера, причем размер кристаллита несколько повышается (таблица). В ДМФА полимер имеет преимущественно *цис*-структуру, на что указывают отражения 110 при  $2\theta=23,5^\circ$  ( $d=3,78 \text{ \AA}$ ), 210 при  $2\theta=31,4^\circ$  ( $d=2,84 \text{ \AA}$ ) [5]. Кроме того, наблюдается рефлекс с  $d=3,17-3,20 \text{ \AA}$ , который свидетельствует о появлении новой модификации полиацетилена [6]. Размер кристаллита составляет  $\sim 130 \text{ \AA}$ , что сравнительно выше, чем у предыдущих образцов (рис. 2). Таким образом, из результатов рентгеноструктурных исследований следует, что в образцах полиацетилена преобладает *транс*-структура.

Несоответствие изомерного состава по данным ИК-спектра и рентгеноструктурного анализа обусловлена тем, что в последнем случае *транс*-цисоидный изомер изоморфен *цис*-трансоидной форме и относится к кристаллической решетке *цис*-изомера. Отсутствие на дифрактограммах образцов полиацетилена, полученных в ДМФА, рефлексов *транс*-изомера ( $d=3,64-3,74 \text{ \AA}$ ) связано, по-видимому, с тем, что *транс*-цисоидных изомеров больше, чем *транс*-трансоидных, а в пропиленкарбонате, ТГФ и диоксане наблюдается обратная картина. При расчете же изомерного состава по данным ИК-спектров *транс*-цисоидный изомер приписывается *транс*-форме [7] (рис. 3, таблица).

Молекулярную массу полиацетилена определяли для хлорированных образцов. По соотношению растворимой и нерастворимой фракции хлорполиацетилена, можно дать количественную оценку числа поперечных связей. Если же судить по степени набухаемости нерастворимого хлорполиацетилена, то наибольшую степень сшивки имеет полимер, полученный в пропиленкарбонате.

Проведенные исследования позволяют объяснить ряд специфических особенностей синтеза полиацетилена, исходя из особенностей катализатора.

Учитывая, что реакция происходит на поверхности каталитического

кластера, стабилизированного лигандной оболочкой, можно понять значительное влияние растворителя не только на активность катализатора, но и на структуру и свойства полиацетилена. Предполагается, что в образовании объемного скелета катализатора, представляющего многоядерное комплексное соединение, кроме атомов восстановленного Co, участвуют и атомы В, что подтверждается содержанием в полиацетилеэне этих элементов в соотношении 6 : 1 (спектральный анализ).

Рентгеноструктурные исследования прессованных таблеток полиацетилена проводили на дифрактометре ДРОН-2,0 (Cu K $\alpha$ -излучение).

Пленки толщиной 15–50 мкм для съемки ИК-спектров получали напылением на стекло марки KRS в токе инертного газа [8].

Соотношение изомеров рассчитывали по оптической плотности полос поглощения 740 см $^{-1}$  для *цис*- и 1015 см $^{-1}$  для *транс*-изомеров [9].

Спектральное определение Со и В в полиацетилеэне проводили на спектрографе ИСП-30.

Морфологию гелей полиацетилена изучали на просвечивающем электронном микроскопе ЭМВ-100Л.

В реактор, снабженный мешалкой, термометром, затвором помещали необходимое количество растворителя и 0,1 г (0,00035 моля/Co(NO $_3$ ) $_2$ ·6H $_2$ O. Раствор дегазировали потоком азота со скоростью 3 л/ч в течение 2 ч при диаметре капилляра от 0,1 до 1 мм. Охлаждая раствор до –60°, насыщали ацетиленом продолжая пропускать его, добавляли 0,05 г (0,0014 моля) NaBH $_4$ . Через 0,5 ч поднимали температуру до указанной в таблице. Малиновая окраска начинает темнеть, полимер образуется в виде темно-красного геля. Полиацетилен отфильтровывали в инертной атмосфере, промывали обескислороженным этанолом (100 мл). Сушку проводили в вакууме 10 $^{-2}$ –10 $^{-3}$  мм рт. ст. Концентрация катализатора и условия проведения реакции приведены в таблице.

Отфильтрованный после синтеза полиацетилен промывали спиртом, затем хлороформом. Через суспензию полиацетилена в хлороформе пропускали газообразный хлор при 25° со скоростью 5–6 л/ч до полного исчезновения черной окраски суспензии. Хлорполиацетилен осаждали из метанола, отфильтровывали, промывали спиртом, сушили в вакууме. Количество растворимой и нерастворимой фракций хлорполиацетилена определяли экстракцией полимера хлороформом в аппарате Сокслета.

ММ растворимой фракции, пересаженный из хлороформа в метанол, определяли по  $[\eta]$  при 25° в бензоле ( $K=1,96 \cdot 10^{-4}$ ,  $a=0,63$ ) [10]. Содержание хлора в растворимой фракции достигает ~60%, а в нерастворимой ~65%.

Данные анализа хлорполиацетилена приведены в таблице.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Luttinger L. B. // Chem. Ind. (London). 1960. P. 1135; Green M. L. N., Nehme M., Wilkinson G. // Chem. Ind. (London). 1960. P. 1136.
2. Luttinger L. B. // J. Organ. Chem. 1962. V. 27. № 11. P. 1591. Luttinger L. B., Colthup E. C. // J. Organ. Chem. 1962. V. 27. № 11. P. 3752.
3. Lieser G., Wegner G., Muller W., Enkelmann V. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1980. B. 1. № 10. S. 621, 627; Lieser G., Monkenbusch M., Enkelmann V., Wegner G. // Molec. Cryst. Liquid. Cryst. 1981. V. 71. № 4. P. 169.
4. Chien J. C. W., Karasz F. E. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 4. P. 1012; Robin P., Pouget J. P., Comes R., Gibson H. W., Epstein A. J. // J. Phys. 1983. V. 44. № 6. P. C3-77.
5. Baugman R. H., Hsu S. L., Pez G. P., Signorelli A. Z. // Chem. Phys. 1978. V. 68. № 12. P. 5405.
6. Матнишян А. А., Аракелова Э. Р., Рашидян Л. Г., Вагансарян А. С. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 5. С. 362.
7. Terlemezian L., Mihailov M. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1982. B. 3. S. 613.
8. Матнишян А. А., Кобрянский В. М. // Арм. хим. журн. 1984. Т. 37. № 7. С. 465.
9. Gibson H. W., Weagley R. I., Prest W. M., Mosher I. R., Kaplan S. I. // J. Phys. 1983. V. 44. № 6. P. C3-123.
10. Симонян Л. Х., Мартиросян Г. Р., Колотян Л. А., Матнишян А. А. // Арм. хим. журн. 1987. Т. 40. № 6. С. 386.

Армянский филиал  
Всесоюзного научно-исследовательского  
института химических реактивов и  
особо чистых химических веществ

Поступила в редакцию  
16.VI.1987